

N84-16336

Siliciumnitrid – ein keramischer Werkstoff mit hervorragender
Temperaturschock- und Korrosionsbeständigkeit

Übersetzt!

Von Karl Heinz Hübner und Friedrich Saure*

Aus dem Entwicklungslaboratorium des Geschäftsbereichs Degussit der Degussa in Frankfurt/Main

Es wird ein Überblick der heute bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Siliciumnitrid gegeben. Dieser keramische Werkstoff verdient vor allem wegen seiner ungewöhnlich guten Temperaturwechselbeständigkeit und wegen seiner Korrosionsbeständigkeit gegenüber bestimmten Metallschmelzen Aufmerksamkeit. Die Abhandlung beschränkt sich auf das sogenannte „reaktionsgesinterte“ Material, das heute bereits serienmäßig zu Formkörpern wie Tiegeln, Platten, Düsen und Rohren verarbeitet wird.

A summary is given about the known physical, mechanical, and chemical properties of reaction sintered silicon nitride, ~~today~~. This material deserves above all interest because of its unusual excellent thermal shock and corrosion resistance at high temperatures. ~~It will be distinguished~~ two qualities: the reaction sintered (porous) and hot pressed Si_3N_4 (dense). In the article we consider only the reaction sintered material. ~~Today~~ this will be produced by series in form of crucibles, pipes, nozzles and tiles.

1. Einleitung

Siliciumnitrid Si_3N_4 ist als chemische Verbindung seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt [1]. Erst vor etwa 20 Jahren begann man, die *technischen Anwendungsmöglichkeiten* eingehender zu untersuchen.

Die *außergewöhnlichen Werkstoffeigenschaften* führten seinerzeit zu hochgespannten Erwartungen, die sich teilweise nicht erfüllten: Man dachte an ungekühlte Statorblätter für Gasturbinen und andere stark beanspruchte Maschinenbauteile [2]. In der Folgezeit wurden dem Siliciumnitrid materialgerechte Anwendungsgebiete erschlossen: Wegen seiner *chemischen Beständigkeit* und seiner für ein keramisches Material ganz hervorragenden *Thermoschockbeständigkeit* dient es heute als Material für *Formteile*, die im Laboratorium und in der Produktion bei der Verarbeitung von bestimmten *Metallschmelzen* benötigt werden. Als *elektrisches Isolationsmaterial* kann Siliciumnitrid dort eingesetzt werden, wo konventionelle keramische Werkstoffe infolge ihrer niedrigen Temperaturwechselbeständigkeit versagen.

Formkörper aus Siliciumnitrid werden im Produktionsmaßstab in der Bundesrepublik Deutschland vorerst nur nach dem *Reaktionssintervallverfahren* hergestellt. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher auf dieses Verfahren. Andere Verarbeitungsmethoden wie das *Heißpressen* und das *Flammspritzen* befinden sich noch weitgehend im *Forschungs- und Entwicklungsstadium*.

2. Herstellung von reaktionsgesinterten Formkörpern

Als Ausgangsmaterial dient ein *feinkörniges Silicumpulver*, dessen Reinheitsgrad in den meisten

Fällen bei etwa 98 % liegt. *Hochreine* oder „*halbleiterreine*“ Qualitäten sind aus Gründen, die später im Zusammenhang mit dem Sintern noch erläutert werden, schwieriger zu verarbeiten. Die *Korngröße* wird durch Mahlen den Erfordernissen der Preßtechnik und des Sinterns angepaßt.

Geformt wird das Ausgangsmaterial nach den üblichen keramischen Verfahren durch *Schlickergießen*, *Strangpressen*, *Stampfen* oder *Trockenpressen*. Bei der Auswahl unter den genannten Verfahren richtet sich der Hersteller nach der Größe und Gestalt des Formteils, nach den geforderten Maßtoleranzen und nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten. *Lange Rohre* werden meist durch *Strangpressen* hergestellt; *kompakte Formkörper mit engen Maßtoleranzen* werden in *Stahlformen* gepreßt.

In Zusammenhang mit der Formgebung besitzt Siliciumnitrid für den Keramiker eine bemerkenswerte Eigenschaft: *Im Gegensatz zu vielen anderen keramischen Werkstoffen findet beim Sintern nur eine vernachlässigbar kleine Volumenänderung statt*. Bei der Produktion von Siliciumnitrid-Formteilen kann man unter günstigen Voraussetzungen *Maßtoleranzen von 0,1 %* ohne aufwendige mechanische Nachbearbeitung des gesinterten Formteils einhalten.

Zur Erleichterung des Preßvorgangs wird das Silicumpulver mit einem *Bindemittel* angepasst oder granuliert [3, 4]. Nach dem Pressen entfernt man das Bindemittel durch Aufheizen auf Temperaturen zwischen 200 und 400 °C. Diese Bindemittel werden so gewählt, daß sie dabei ohne Rückstand verbrennen.

* Dr. Karl-Heinz Hübner und Dr. Friedrich Saure, Degussa, 6 Frankfurt/Main, Postfach 3993.

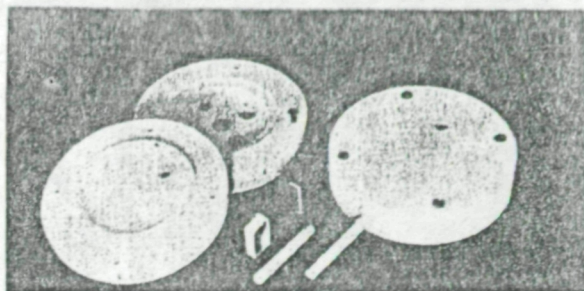
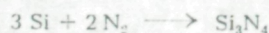


Abb. 1. Spülkammer aus Degussit SN 34, bearbeitet im vornitrierten Zustand

Das Nitridieren des Formkörpers erfolgt durch einen *Reaktionssinterprozeß*, der in einer *Stickstoffatmosphäre* nach der Reaktionsgleichung



abläuft.

Die *Reaktion des Siliciums mit Stickstoff* beginnt beim Aufheizen etwa bei einer Temperatur von 1000°C . Unterhalb des bei 1420°C liegenden Schmelzpunkts des Siliciums entstehen auf den Kornoberflächen *Whisker* aus Siliciumnitrid, die sich untereinander verbinden und dem Körper eine zunehmende mechanische Festigkeit verleihen. Beim Aufheizen darf die *Schmelztemperatur des Siliciums* (1420°C) erst überschritten werden, wenn sich ein *mechanisch hinreichend stabiles Gerüst aus Siliciumnitrid gebildet hat* [2].

Der *Sintervorgang* wird bei komplizierten Formteilen manchmal unterbrochen, um im „*vornitrierten*“ Zustand *mechanische Schleifarbeiten* durchzuführen. Man vermeidet auf diese Weise einen Teil der aufwendigen Schleifarbeiten am harten gesinterten Teil. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Beispiele.

Das Sintern wird danach fortgesetzt, bis ein *Umwandlungsgrad von über 99,9% erreicht* ist.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* hängt stark vom *Reinheitsgrad* ab [7]. Halbleiterreines Material wird nur langsam nitridiert. *Verunreinigungen* und *Zusätze von Eisen, Aluminium und Calcium sowie Sauerstoffspuren* in der Stickstoffatmosphäre beschleunigen als *Katalysatoren* den Vorgang [8].

Die *Korngröße* des Ausgangsmaterials besitzt ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf die *Reaktionsgeschwindigkeit*, weil der Durchmesser und die *Gestalt der Porenkanäle* damit verknüpft sind. Durch diese *Porenkanäle* hindurch diffundiert der Stickstoff



Abb. 2. Formteile aus Degussit SN 34.

Tabelle 1. Werkstoffeigenschaften von α - β -Si₃N₄ [7,12,14,15]

	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄
Kristallstruktur	hexagonal	
Gitterkonstante [Å]	$a_0 = 7,48$ $c_0 = 5,17$	$a_0 = 7,602$ $c_0 = 2,916$
theoretische Dichte [g cm ⁻³]	3,184	3,187
spezifische Wärme [cal g ⁻¹ °C ⁻¹]	20 °C 0,17 250 °C 0,23 650 °C 0,27	
Wärmeleitfähigkeit [cal cm sec ⁻¹ °C ⁻¹]	0,02 – 0,04	
thermischer Ausdehnungskoeffizient [°C ⁻¹]	20 – 200 °C $1,6 \cdot 10^{-6}$ 20 – 500 °C $2,1 \cdot 10^{-6}$ 20 – 1000 °C $2,5 \cdot 10^{-6}$ 20 – 1500 °C $3,1 \cdot 10^{-6}$	
Temperaturwechselbeständigkeit	ausgezeichnet (keine Zahlenangaben möglich)	
Zersetzungstemperatur	1900 °C bei 1 at Stickstoff	

während des Sinterns an die Umwandlungsstellen. Bei dickwandigen Formkörpern ist der Zeitbedarf dieses *Diffusionsvorgangs* maßgebend für die *Reaktionsgeschwindigkeit* [6].

Die *Kinetik des Nitridierens* wurde von K. J. Hüttinger mit *thermogravimetrischen Methoden* untersucht [8]. Unterhalb des Siliciumschmelzpunkts liegt eine *Fest-Gas-Reaktion*, oberhalb eine *Flüssig-Gas-Reaktion* vor. Das gefundene Zeitgesetz deutet darauf hin, daß es sich in beiden Fällen um eine *Phasengrenzreaktion* handelt.

3. Eigenschaften

3.1. Kristallstruktur

Beim Siliciumnitrid sind zwei Phasen bekannt, die mit α und β bezeichnet werden. Lange Zeit nahm man an, daß es sich um eine *Tieftemperatur- und Hochtemperaturmodifikation* handelt. Beide Phasen sind von der Struktur her sehr ähnlich. Die *Siliciumatome* sind *tetraedrisch mit Stickstoffatomen koordiniert*; dabei gehört jedes Stickstoffatom gleichzeitig zu drei Tetraedern. Die Unterschiede zwischen den beiden Phasen liegen in der *räumlichen Anordnung der Tetraeder*. Die große Ähnlichkeit zeigt sich unter anderem bei den fast gleichen Werten der *Raum-dichte* [9].

Nach neueren Untersuchungen handelt es sich beim α - und β -Si₃N₄ um Phasen mit einem *hohen* und einem *niedrigen „Sauerstoffpotential“* [10]. Nach diesen Untersuchungen, die sich auf Sauerstoffanalysen und Dichtebestimmungen stützen, besitzt das α -Si₃N₄ annähernd die chemische Zusammensetzung Si_{11,5}N₁₅O_{0,5}; bei der β -Phase handelt es sich stöchiometrisch um Si₃N₄. Die Bildung von α - und β -Si₃N₄ hängt von den *Sauerstoff- und Stickstoffpartialdrücken der Sinteratmosphäre* ab. Die Annahme der *Hochtemperaturmodifikation* gilt als widerlegt.

3.2. Temperaturschockbeständigkeit

Siliciumnitrid zeichnet sich durch eine *hervorragende Temperaturschockbeständigkeit* aus, die auf den *sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten* zurückzuführen ist. Der Ausdehnungskoeffizient liegt um den Faktor 3 unter den Werten, die man bei *oxidkeramischen Werkstoffen* und bei *Gläsern* findet. Zahlenwerte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 2 Vergleich der Werkstoffe Degussit SN 34 und Degussit Al 23

	SN 34 (99 % Si_3N_4)	Al 23 (99,5 % Al_2O_3)
Raumdicke [g/cm ³]	2,2-2,5	3,80-3,95
Offene Porosität [%]	20-30	0
Mohshärte	9	9
Druckfestigkeit bei 20 °C [kp/mm ²]	80	250
Biegefestigkeit bei 20 °C [kp/mm ²]	15	35
Dehnungsmodul bei 20 °C [kp/mm ²]	$0,9 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$
Wärmefähigkeit bei 20 °C [cal/g °C]	0,17	0,20
Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C [cal/cm sec °C]	0,025	0,070
Thermischer Ausdehnungs- koeffizient 0-1000 °C [°C ⁻¹]	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Temperaturwechsel- beständigkeit nach DIN [°C ⁻¹]	ausgezeichnet	150
maximale Arbeitstemperatur [°C]	1600	1900
elektrischer Widerstand [Ohm cm]	20 °C 10^{14} 1000 °C 10^7	10^{14} 10^6
Dielektrizitätskonstante (20 °C, 1 MHz)	6	9
Verlustfaktor tan δ (20 °C, 1 MHz)	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$

Exakte Zahlenwerte der *Thermoschockbeständigkeit* liegen nicht vor. Man kann auf Rotglut erhitzte Formteile in kaltem Wasser abschrecken, ohne daß Risse im Material auftreten.

3.3. Chemisches Verhalten

Siliciumnitrid besitzt bereits bei 800 °C einen meßbaren Partialdruck des Stickstoffs (vgl. Abb. 3). Für temperaturbeanspruchte Hochvakuumbauteile ist der Werkstoff daher nicht geeignet.

Die Zersetzungstemperatur in reiner Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von 1 at beträgt 1900 °C.

Das Verhalten bei höheren Temperaturen gegenüber dem Luftsauerstoff wird durch eine Schutzschicht aus Siliciumdioxid stark beeinflusst. In Abb. 4 sind thermogravimetrische Messungen dargestellt, die zeigen, daß der Körper nach dem Anoxydieren auch bei Temperaturen von 1400 °C noch beständig ist.

Eine Reihe von Metallschmelzen (Aluminium, Zinn, Zink, Blei, Silber und Cadmium) reagiert nicht mit Siliciumnitrid; die Schmelzen benetzen das Material nicht. Bei Kupfer- und Magnesiumschmelzen erfolgt nur eine langsame Reaktion, wenn kein

Sauerstoff zugegen ist. Nicht beständig ist Siliciumnitrid gegen Schmelzen der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Vanadium. Dabei bilden sich die entsprechenden Silicide.

Mit Mineralsäuren – selbst in hoher Konzentration – findet keine Reaktion statt. Flußsäure bewirkt eine geringfügige Korrosion. Alkalihydroxide greifen in wäßrigen Lösungen langsam, in der Schmelze dagegen rasch an. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt in Grenzen von der Raumdicke, der Korngröße und dem Stickstoffgehalt ab [14].

Gegen Salzsäuren aus Alkalinitraten, Alkalinitriten und Alkalichloriden ist Siliciumnitrid bis zu Temperaturen von 1000 °C beständig.

In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten Eigenschaften von reaktionsgesintertem Siliciumnitrid in Zahlen zusammengefaßt dargestellt. Zum Vergleich wurde Aluminiumoxid in der Modifikation von dicht gesintertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit herangezogen.

4. Anwendung von reaktionsgesintertem Siliciumnitrid

Als Material für Laborgeräte kommt Siliciumnitrid in Betracht, wenn unter bestimmten Korrosionsbedingungen eine hohe Temperaturbeständigkeit in Verbindung mit einer guten Temperaturwechselbeständigkeit verlangt wird. Beispielsweise kann eine Aluminiumschmelze in einen kalten Siliciumnitrid-Tiegel gefüllt werden, ohne daß der Tiegel springt. In Abb. 5 sind einige Formteile dargestellt, die heute serienmäßig gefertigt werden.

Unter Produktionsbedingungen wird Siliciumnitrid in der Aluminiumindustrie eingesetzt. Gießtrichter, Rohre und Platten, die mit der Schmelze in Berührung kommen, haben Standzeiten von mehreren Monaten erreicht. Es wurden sogar schon Pumpen für flüssiges Aluminium aus Siliciumnitrid hergestellt [16].

Ein weiteres Einsatzgebiet sind elektrisch isolierende Führungsteile von Induktionshärte- und Lötanlagen, die auf Verschleiß und Temperaturwechsel beansprucht werden.

Die offene Porosität des reaktionsgesinterten Materials stört nicht bei den genannten Anwendungen für Metallschmelzen, die in die engen Poren mit einem Durchmesser unter 1 μm nicht eindringen. Nicht geeignet ist reaktionsgesintertes Siliciumnitrid für Rohre, die gasdicht sein müssen.

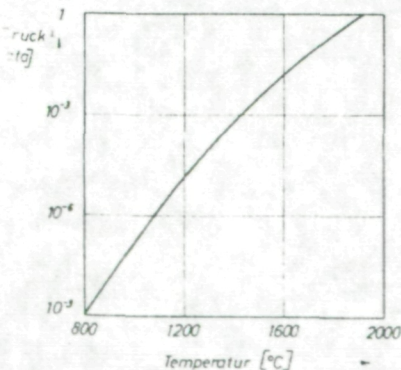


Abb. 3 Stickstoffpartialdruck über Si_3N_4

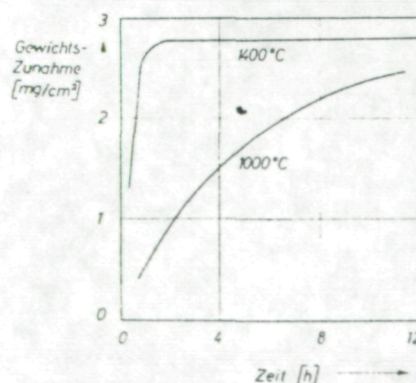


Abb. 4 Oxydation von Degussit SN 34 an Luft

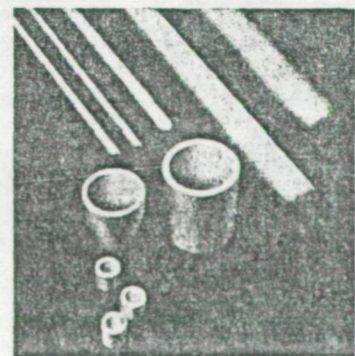


Abb. 5 Tiegel und Rohre aus Degussit SN 34

Versuche, das Material als *hochtemperaturbeständige Filler für Gase bei Kernreaktoren* zu verwenden, werden zur Zeit angestellt.

Die hier aufgezählten Anwendungsfälle sind nur Beispiele für die vielfältigen Möglichkeiten, die dieser neue Werkstoff bietet. Es ist zu erwarten, daß die technische Bedeutung auch weiterhin stetig wachsen wird.

Schrifttum

1. O. Glemser, K. Beltz u. P. Naumann, *Z. anorg. Chem.* **291** (1957) 51.
2. N. L. Parr, G. F. Martin u. E. R. W. May, *Special Ceramics* 2, ed. P. Popper, London 1960, S. 102.

3. Brit. Patent 951 681 (TTC Group Service) (1961).
4. Brit. Patent 779 474 (Union Carbide).
5. P. Popper u. S. T. Ruddlesden, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **59** (1960) 261.
6. R. M. Gile u. G. Spence, *Refractories* **1** (1962) 50.
7. A. Rabenau, *Ber. dtsch. keram. Ges.* **40** (1963) 6.
8. E. J. Haffinger, *High Temperatures - High Pressure* **1** (1969) 221.
9. D. Hardie u. K. H. Jack, *Nature* **180** (1957) 332.
10. P. Grieseson, K. H. Jack u. S. Wild, *Special Ceramics* 4, ed. P. Popper, London 1967, S. 237.
11. E. Glenny u. T. A. Taylor, *Powder Met.* **8** (1961) 164.
12. L. Parr, *Research* **13** (1960) 261.
13. T. F. Frangos, *Mater. Design. Engrg.* **1** (1958) 115.
14. M. Billy, *Ann. Chim.* **4** (1962) 795.
15. D. E. Stoddart u. R. P. Graham, *Materials towards the 70's*, S. 21.
16. A. M. Sage u. H. J. Histed, *Powder Met.* **8** (1961) 196.

Hochtemperaturbeständige Tantalverbindungen

Von Kurt Swars*

Anhand der neueren Literatur wird eine Übersicht der wichtigsten hochtemperaturbeständigen Tantalverbindungen gegeben. Für die Systeme Ta-N, Ta-B, Ta-C und Ta-Si werden Angaben über Zustandsdiagramme, physikalische und chemische Eigenschaften zusammengestellt. Wichtige Mehrstoffsysteme sind berücksichtigt.

Recent literature concerning the most important refractory tantalum compounds is surveyed. For the systems Ta-N, Ta-B, Ta-C, and Ta-Si information is given about phase diagrams, physical, and chemical properties. Important multicomponent systems are summarized.

NOTICE: This material may be protected by
copyright law (Title 17, U.S. Code).

Zu gründlichem Studium dieses interessanten Gebietes muß jedoch auf die in den entsprechenden Gmelin-Kapiteln angegebene Literatur verwiesen werden.

2. Tantalnitride

2.1. Übersicht

Oberhalb 2400 °C existiert ein Mischkristall (α -Phase, kubisch-raumzentriertes Ta-Gitter) mit etwa

2.2. Chemisches Verhalten

Der großen Härte und Festigkeit stehen *weniger gute chemische Eigenschaften* gegenüber. In unbewegtem Wasserstoff setzt sich TaN innerhalb einer Stunde bei 2200 bis 2500 °C zu etwa 4 bis 10 % um. Beim Glühen an der Luft gehen Tantalnitride allmählich vollständig in Ta₂O₅ über. Mit Kohlenstoff

* Dr. phil. nat. Kurt Swars, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete, 6 Frankfurt/Main, Varrentrappstraße 40/42.